

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002195

International filing date: 08 February 2005 (08.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-040091  
Filing date: 17 February 2004 (17.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08. 2. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 1 7 日

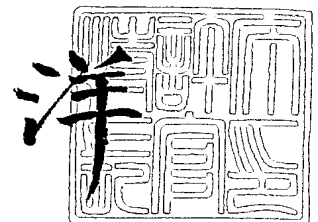
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 4 0 0 9 1  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 0 0 9 1]

出 願 人  
Applicant(s): 日 産 自 動 車 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 3 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 NM03-02866  
【提出日】 平成16年 2月17日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C12P 7/64  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 安田 博文  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 菅 克雄  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 中村 雅紀  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 若松 広憲  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 白鳥 一幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 関場 徹  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003997  
    【氏名又は名称】 日産自動車株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100083806  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 三好 秀和  
    【電話番号】 03-3504-3075  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100068342  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 三好 保男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100100712  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100087365  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 栗原 彰  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100100929  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】  
【識別番号】 100095500  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 伊藤 正和  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100101247  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高橋 俊一  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100098327  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高松 俊雄  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 001982  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9707400

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

同一の多孔質体C上に触媒貴金属Aと遷移金属Bとが、各々分散して且つ該Aと該Bがそれぞれ単独で微粒子として担持されていることを特徴とする触媒。

**【請求項 2】**

前記触媒貴金属Aの粒径が1 nm~10nmであり、かつ、前記遷移金属Bの粒径が20nm以下であることを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

**【請求項 3】**

前記触媒貴金属Aは、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os及びAuの中から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の触媒。

**【請求項 4】**

前記遷移金属Bは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnの中から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の触媒。

**【請求項 5】**

前記多孔質体Cは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、シリカアルミナ、酸化バナジウム及び酸化タングステンの中から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

**【請求項 6】**

さらに、Ce、Nd、Pr、La、Zr、Ba及びMgの中から選択される少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の触媒。

**【請求項 7】**

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の触媒を含む触媒層を有する排ガス浄化用触媒。

**【請求項 8】**

逆ミセル法を用いて逆ミセルの内部に触媒貴金属A又は遷移金属Bのいずれか一方を析出させて析出物を多孔質体Cにより包接する工程と、

触媒成分が貴金属Aと遷移金属Bの組み合わせになるように、前記逆ミセル中にて多孔質体C内部で析出した金属と異なる貴金属A又は遷移金属Bのいずれか一方を、前記多孔質体C表面に析出させて、逆ミセル内で多孔質体Cの内部と外部とに触媒貴金属A及び遷移金属Bが存在する複合化合物とする工程と、

を有することを特徴とする触媒の調製方法。

**【請求項 9】**

前記複合化合物は、前記触媒貴金属Aの化合物を逆ミセル内で析出した後、前記多孔質体Cの化合物を逆ミセル内で析出し、その後、前記遷移金属Bの化合物を逆ミセル内で析出して形成することを特徴とする請求項 8 記載の触媒の調製方法。

**【請求項 10】**

前記複合化合物は、前記遷移金属Bの化合物を逆ミセル内で析出した後、前記多孔質体Cの化合物を逆ミセル内で析出し、その後、前記触媒貴金属Aの化合物を逆ミセル内で析出して形成することを特徴とする請求項 8 記載の触媒の調製方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】触媒、触媒の調製方法及び排ガス浄化用触媒

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、特に、自動車等に搭載される排ガス浄化触媒に適する触媒及び触媒の調製方法に関する。

## 【背景技術】

【0002】

自動車等に搭載される排ガス浄化触媒として、排ガス中に含まれる有害ガス（未燃焼炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)など）を貴金属で酸化し、無害な水やガスに変換して排ガスを浄化する三元触媒が知られている。三元触媒は、単位面積あたりの表面積（比表面積）の高い活性アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を担体とし、担体表面に白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)などの貴金属微粒子を担持している。

【0003】

近年、環境意識が高まり、自動車等から排出される排ガス規制がより一層強化されており、三元触媒の改良が各種進められている。例えば、低温でのCO浄化性能に優れた排ガス浄化用触媒として、 $\text{CeO}_2$ を担体とし、担体表面に白金(Pt)を担持した触媒が開発されており、エンジン始動から短時間で排ガスを浄化することができる。

【0004】

さらに、 $\text{O}_2$ を比較的多く含む酸化性雰囲気では酸素を吸収し、HCとCOとを多く含む還元性雰囲気では酸素を放出する酸素吸蔵能(OSC)を発揮する $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ を担体として使用し、触媒成分の近傍における排ガス成分の変動を緩和して、排ガス浄化の処理効率を高めた触媒が開発されている。

【0005】

例えば、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 等のジルコニウム複合酸化物にパラジウム(Pd)を担持して触媒とし、硫黄被毒やCO被毒を抑制すると共に、パラジウムのシンタリングを抑制することで、触媒活性を高めた排ガス浄化用触媒が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

また、担体である $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物上に、Al、Ni及びFeから選択される少なくとも一種の金属の酸化物粒子と貴金属とを担持して触媒とし、貴金属の移動を酸化物粒子で規制することにより、貴金属の粒成長を抑制した排ガス浄化触媒が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【特許文献1】特開2003-144923号公報（第2頁）

【特許文献2】特開2003-126694号公報（第2頁、第1図）

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来の排ガス浄化用触媒は、硫黄被毒やCO被毒を抑制できるという利点を有するが、近年のエンジン性能の向上と高速走行の増加に伴い、著しく排ガス温度が上昇したため、使用時の排ガス浄化用触媒の温度が上昇する。このため、排ガス浄化触媒が高温環境下に長期に亘り晒されると、担持した貴金属粒子の粒成長によりシンタリングが生じ、触媒性能の低下に伴い浄化性能が低下する可能性を有していた。

【0008】

また、従来の排ガス浄化用触媒は、アルコキシド法や共沈法等を用いて調製しているため、担体に微粒子状の貴金属や遷移金属を分散して担持することができなかった。このため、排ガス浄化用触媒に流入する排ガス中にCO成分が増大すると、COが貴金属や遷移金属の表面を覆い、CO被毒により活性サイトやCO選択酸化サイトが減少し、触媒性能の低下に伴い浄化性能も低下する可能性を有していた。

## 【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、触媒活性を有する貴金属や遷移金属を微粒子化する逆ミセル法を用いて、担体に貴金属及び遷移金属を分散して微粒子として担持することにより、触媒性能を高めたものである。

【0010】

すなわち、本発明の触媒は、同一の多孔質体C上に触媒貴金属Aと遷移金属Bとが、各々分散して且つ該Aと該Bがそれぞれ単独で微粒子として担持されていることを要旨とする。

【0011】

また、本発明の排ガス浄化用触媒は、上記触媒を含む触媒層を有することを要旨とする。

【0012】

本発明の触媒の調製方法は、逆ミセル法を用いて逆ミセルの内部に触媒貴金属A又は遷移金属Bのいずれか一方を析出させて析出物を多孔質体Cにより包接する工程と、

触媒成分が貴金属Aと遷移金属Bの組み合わせになるように、前記逆ミセル中にて多孔質体C内部で析出した金属と異なる貴金属A又は遷移金属Bのいずれか一方を、前記多孔質体C表面に析出させて、逆ミセル内で多孔質体Cの内部と外部とに触媒貴金属A及び遷移金属Bが存在する複合化合物とする工程と、  
を有することを要旨とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明の触媒によれば、担体表面に貴金属と遷移金属を分散して微粒子として担持したため、貴金属のCO被毒及びシンタリングを抑制し、触媒活性の低下に伴う浄化性能の低下を防ぐことができる。

【0014】

本発明の排ガス浄化用触媒によれば、CO被毒を抑制すると共に、高温環境下での長期使用しても貴金属のシンタリングを抑制できるため、触媒の長寿命化を実現することができる。

【0015】

本発明の触媒の調製方法によれば、同一の逆ミセル内において貴金属と遷移金属を多孔質体で分離した触媒を調製したため、焼成後に多孔質体表面に貴金属と遷移金属とを分散して微粒子として担持した触媒を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態に係る触媒及び触媒の調製方法について、排ガス浄化用触媒として適用した例を挙げて、図1から図3までを用いて説明する。

【0017】

本発明の実施の形態に係る触媒は、同一の多孔質体C上に触媒貴金属Aと遷移金属Bとが、各々分散して且つ該Aと該Bがそれぞれ単独で微粒子として担持されている。

【0018】

また、上記触媒において、触媒貴金属Aの粒径が1 nm～10nmであり、かつ、遷移金属Bの粒径が20nm以下であることが好ましい。触媒貴金属と遷移金属の粒径を上記範囲の微粒子とすることにより、比表面積が高まり活性サイトやCO選択酸化サイトが増加する結果、触媒性能を高めることができる。

【0019】

以下、触媒貴金属A、遷移金属B、多孔質体Cとして選択可能な種類を説明する。

【0020】

触媒貴金属Aは、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os及びAuの中から選択される少なくとも一種とすることが好ましく、また、遷移金属Bは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnの中から選択される少なくとも一種とすることが好ましい。また、上記触媒において、多孔質体Cは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、シリカアルミナ、酸化バジウム及び酸化タンゲステンの中から選択される少なくとも一種とすることが好ましい。

## 【0021】

さらに、選択する触媒貴金属Aは1種類に限定されるものではなく、同一の逆ミセルの内部に、例えば、Pt塩とRh塩とを混合した溶液を用いて、多孔質体Cの内部又は外部にPt-Rhを存在させて触媒を調製することもできる。なお、製造する触媒の用途や種類に応じて、例示した種類の中で最適なものを選択することもできる。

## 【0022】

上記触媒において、さらに、Ce、Nd、Pr、La、Zr、Ba及びMgの中から選択される少なくとも一種の化合物を含むことが好ましい。触媒活性を高めるために、担体である多孔質体上に貴金属を分散する必要があるため、多孔質体には耐熱性が要求される。そこで、上記触媒に、Ce、Nd、Pr、La、Zr、Ba及びMgなどの元素を添加することにより、多孔質体の耐熱性を向上して貴金属の分散性を高めることができる。なお、触媒を調製した後に、Ce、Nd、Pr、La、Zr、Ba及びMgなどの元素を含浸しても良く、また、逆ミセルを調製する際に、上記元素を貴金属や遷移金属と同様に析出しても良い。

## 【0023】

また、上記触媒を含む触媒層を形成し、排ガス浄化用触媒とすることが好ましい。排ガス浄化用触媒は、触媒に流入する排気ガス中のCO成分が増大すると、COが貴金属成分表面を覆い三元触媒としての機能が低下してしまう。これに対して、本発明の実施の形態に係る触媒は、複合化合物粒表面で遷移金属Bと触媒貴金属Aとが別々に析出して所定の間隔を空けて両者を分散して担持したため、遷移金属Bが触媒貴金属Aのシンタリングを抑制し、また、排気ガス中のCOを選択的に酸化して触媒貴金属Aに吸着するCO（CO被毒）を低減する結果、触媒貴金属Aの触媒活性が高まり、触媒性能が向上したものと考えられる。なお、遷移金属Bの添加により、触媒貴金属AのCO被毒を抑制できる詳細な理由は不明であるが、遷移金属Bが酸化物を形成し、排気ガス中に存在するCOに酸素を供給する結果、触媒貴金属AのCO被毒を緩和して、触媒性能の低下を抑制することができると考える。排ガス浄化用触媒としての用途で触媒を使用する場合には、触媒貴金属AがPtの場合、遷移金属BにはCoが好ましいことが上記理由により分かっているが、貴金属（A）と遷移金属（B）の相乗効果はPtとCoの組み合わせに限らず、前記記載の貴金属・遷移金属元素群の組み合わせによっても得られる。

## 【0024】

次に、本発明の実施の形態に係る触媒の調製方法について説明する。

## 【0025】

本発明の実施の形態に係る触媒の調製方法は、逆ミセル法を用いて逆ミセルの内部に触媒貴金属A又は遷移金属Bのいずれか一方を析出させて析出物を多孔質体Cにより包接する工程と、この工程後に、触媒成分が触媒貴金属Aと遷移金属Bの組み合わせになるように、前記逆ミセル中にて多孔質体C内部で析出した金属と異なる触媒貴金属A又は遷移金属Bのいずれか一方を、前記多孔質体C表面に析出させて、逆ミセル内で多孔質体Cの内部と外部とに触媒貴金属A及び遷移金属Bが存在する複合化合物とする工程と、を有する。

## 【0026】

複合化合物は、触媒貴金属Aを多孔質体Cで包接し、包接した多孔質体Cの外殻に遷移金属Bを担持して複合化合物とした構成とするか、あるいは、遷移金属Bを多孔質体Cで包接し、包接した多孔質体Cの外殻に触媒貴金属Aを担持して複合化合物とした構成としている。本構成の複合化合物を用いて、ろ過、乾燥後に焼成すると、多孔質体Cが触媒貴金属Aと遷移金属Bとの間に配置されるため、触媒貴金属Aと遷移金属Bとが多孔質体C上に別々に析出し、多孔質体C上に触媒貴金属Aと遷移金属Bとを所定の間隔を空けて分散して担持することができる。この結果、触媒貴金属AのCO被毒を緩和し、触媒性能の低下に伴う浄化性能の低下を防止することができる。

## 【0027】

なお、逆ミセルを調製する際、逆ミセルを形成する界面活性剤に対する逆ミセルに内包される水のモル比RW ( $RW = [\text{水 (H}_2\text{O)}] / [\text{界面活性剤 (surfactant)}]$ 、以下、「RW」とする) を20以下とすることが好ましい。RWを20以下と規定することにより、触媒貴金属



の粒子の粒径を5nm以下とし、微粒子化して触媒活性の低下を防止できるからである。これに対して、RWが20を超えると、逆ミセル内部に含まれる水の量が多すぎて逆ミセルが膨潤して、逆ミセルが不安定となり、この結果、触媒貴金属の微粒子化が阻害されるからである。

#### 【0028】

また、複合化合物は、触媒貴金属Aの化合物を逆ミセル内で析出した後、多孔質体Cの化合物を逆ミセル内で析出し、その後、遷移金属Bの化合物を逆ミセル内で析出して形成することが好ましい。このように触媒貴金属Aを多孔質体Cにより包接することにより、触媒貴金属の凝集を抑制することができる。

#### 【0029】

さらに、上記調製方法において、複合化合物は、触媒貴金属Aの化合物を逆ミセル内で析出した後、多孔質体Cの化合物を逆ミセル内で析出し、その後、遷移金属Bの化合物を逆ミセル内で析出して形成することが好ましい。このように、遷移金属Bを多孔質体Cで包接することにより遷移金属の凝集を抑制することができ、この結果、高分散できるため活性サイトである貴金属のCO被毒を抑制することができる。

図1は、触媒の調製方法の概略的な工程を説明する図である。なお、図1は、触媒貴金属Aを多孔質体Cで包接し、包接した多孔質体Cの外殻に遷移金属Bを担持して複合化合物として、触媒を調製した例を示す。

#### 【0030】

まず、有機溶媒中に界面活性剤と貴金属塩水溶液とを混合し、有機溶媒中に界面活性剤が集合して形成されたミセルを多数分散して、逆ミセル内部に貴金属塩を含む水溶液を含有したエマルジョンを調製する。エマルジョンを調製すると、図1(a)に示すように、直径数十nm程度の微細な逆ミセル1が界面活性剤2により球状に形成され、逆ミセル1内部の水相に貴金属前駆体である貴金属塩水溶液3が含有される。

#### 【0031】

次に、エマルジョン中に還元剤水溶液4を混合し、逆ミセル1内部の貴金属塩を還元する。還元すると貴金属塩がメタル化して貴金属となり、図1(b)に示す逆ミセル1内部に貴金属5が含有される。

#### 【0032】

その後、多孔質体（アルミニウムイソプロポキシドなど）をシクロヘキサンに分散した混合溶液6を混合する。図1(c)に示すように、逆ミセル1内部のメタル化した貴金属5は、金属アルコキシドの加水分解物（水酸化アルミニウム）7により包接される。

#### 【0033】

さらに、遷移金属Bの前駆体である遷移金属塩を含む水溶液8を混合する（図1(d)）。

#### 【0034】

その後、エマルジョン中に還元剤水溶液9を混合し、逆ミセル1内部の貴金属塩を還元する。還元すると、図1(e)に示すように、逆ミセル1内部のメタル化した貴金属5が、金属アルコキシドの加水分解物（水酸化アルミニウム）7により包接され、金属アルコキシドの加水分解物7の外殻にメタル化した遷移金属10が担持される。

#### 【0035】

逆ミセル1内部で触媒貴金属A、金属アルコキシドの加水分解物7、遷移金属Bの3層構造を形成しており、この逆ミセルを含む溶液中にアルコール11（例えば、CH<sub>3</sub>OH）を添加して逆ミセルを崩壊する。すると、図1(f)に示すように、貴金属5表面に金属アルコキシドの加水分解物（水酸化アルミニウム）7が包接され、金属アルコキシドの加水分解物7の外殻に遷移金属10を担持した複合化合物12が得られる。

#### 【0036】

さらに、複合化合物12をろ過、乾燥後、焼成すると、図1(g)に示すように、担体13上に貴金属(A)5と遷移金属(B)10とを所定の間隔を空けて分散して担持した触媒粉末を得ることができる。

#### 【0037】

以下、上記触媒の調製方法において使用できる材料を説明する。

【0038】

貴金属塩としては、ジニトロジアンミンPt(II)硝酸酸性水溶液、ヘキサクロロPt(IV)酸溶液、ヘキサアンミンPt(IV)テトラクロライド溶液、塩化Pd水溶液、硝酸パラジウム水溶液、ジニトロジアンミンPdジクロライド溶液、塩化ロジウム溶液、硝酸ロジウム溶液、塩化ルテニウム溶液、硝酸ルテニウム溶液、ヘキサクロロイリジウム酸水溶液等を使用することができる。

【0039】

逆ミセル溶液の油相としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、ヘプタノール、オクタノール、ドデシルアルコール、セチルアルコール、イソオクタン、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、*n*-デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を使用することができる。また、これらの2種以上の混合溶液を用いても良く、例えば、貴金属を含む逆ミセルと金属を含む逆ミセルの油相として異なる溶液を用いて調製しても良い。

【0040】

逆ミセル溶液の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ラウリン酸マグネシウム、カプリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ナトリウムフェニルステアレート、アルミニウムジカプリレート、テトライソアミルアンモニウムチオシアネート、*n*-オクタデシルトリ*n*-ブチルアンモニウム蟻酸塩、*n*-アミルトリ*n*-ブチルアンモニウムヨウ化物、ナトリウムビス(2-エチルヘキシル)琥珀酸塩、ナトリウムジノニルナフタレンスルホネート、カルシウムセチルサルフェート、ドデシルアミノオレイン酸塩、ドデシルアミノプロピオン酸塩、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムブロマイド、ジテトラデシルジメチルアンモニウムブロマイド、ジドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、(2-オクチルオキシ-1-オクチルオキシメチル)ポリオキシエチレンエチルエーテル等を使用することができる。また、これらの2種以上の混合溶液を用いても良く、例えば、貴金属を含む逆ミセルと金属を含む逆ミセルの界面活性剤を異なる溶液を用いて調製しても良い。

【0041】

還元剤としては、ヒドラジン、ホウ素化水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノール、エタノール、エチレン、ビタミンB等を使用することができる。また、これらの2種以上の混合溶液を用いても良い。

【0042】

以下、実施例及び比較例を用いてさらに具体的に説明する。

【実施例】

【0043】

実施例1(図2)

溶媒であるシクロヘキサン5Lに界面活性剤としてポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテル(NP5)330gを添加した後(工程20)、さらに、触媒貴金属Aとしてイオン交換水39.9mlで希釈した8.46%ジニトロジアミン白金溶液0.59gを混合し(工程21)、2時間攪拌してPtイオンを含む逆ミセル溶液を調製した。

【0044】

次に、水素化ホウ素ナトリウム0.0294gを3回に分けて添加し(工程22)、Ptイオンをメタル化して逆ミセル溶液内にPtメタルを含む溶液を得た。

【0045】

多孔質体Cとしてアルミニウムイソプロポキシド20gをシクロヘキサン20mlに分散した後

、これを逆ミセル溶液内にPtメタルを含む溶液に滴下し（工程23）、逆ミセル内でPtメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液とした。

【0046】

逆ミセル内でPtメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液中に、遷移金属Bとして硝酸コバルト1.3gをイオン交換水26.54mlに分散した溶液を添加し（工程24）、2時間撹拌した。

【0047】

次に、ヒドラジン0.67gを溶液中に滴下し（工程25）、コバルトをメタル化して逆ミセル溶液内でPt/Al(OH)<sub>3</sub>/Co構造を形成した（工程26）。

【0048】

逆ミセル溶液内でPt/Al(OH)<sub>3</sub>/Co構造を形成した溶液中に、メタノール500mlを添加して逆ミセルを崩壊し、ろ過、乾燥後、400℃の空気雰囲気中で焼成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1gに対してPt1wt%、Co5wt%を各々担持した触媒粉末を得た。

【0049】

実施例2（図3）

溶媒であるシクロヘキサン5Lに界面活性剤としてポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテル（NP5）330gを添加した後（工程30）、さらに、遷移金属Bとして硝酸コバルト1.3gをイオン交換水26.54mlに分散した溶液を添加し（工程31）、2時間撹拌して、コバルトイオンを含む逆ミセル溶液を調製した。

【0050】

次に、ヒドラジン0.67gを溶液中に滴下して（工程32）、コバルトをメタル化して逆ミセル溶液内にCoメタルを含む溶液とした。

【0051】

多孔質体Cとしてアルミニウムイソプロポキシド20gをシクロヘキサン20mlに分散した後、これを逆ミセル内にCoメタルを含む溶液に滴下し（工程33）、逆ミセル内でCoメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液とした。

【0052】

逆ミセル内でCoメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液中に、触媒貴金属Aとしてイオン交換水39.9mlで希釈した8.46%ジニトロジアミン白金溶液0.59gを混合した（工程34）。

【0053】

次に、水素化ホウ素ナトリウム0.0294gを3回に分けて添加し（工程35）、Ptイオンをメタル化し、逆ミセル溶液内でCo/Al(OH)<sub>3</sub>/Pt構造を形成した（工程36）。

【0054】

逆ミセル溶液内でCo/Al(OH)<sub>3</sub>/Pt構造を形成した溶液にメタノール500mlを添加し、逆ミセルを崩壊し、ろ過、乾燥後、400℃の空気雰囲気中で焼成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1gに対して、Pt1wt%、Co5wt%を各々担持した触媒粉末を得た。

【0055】

実施例3

溶媒であるシクロヘキサン5Lに界面活性剤としてポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテル（NP5）330gを添加した後、さらに、触媒貴金属Aとしてイオン交換水39.9mlで希釈した8.46%ジニトロジアミン白金溶液0.59gを混合し、2時間撹拌してPtイオンを含む逆ミセル溶液を調製した。

【0056】

次に、水素化ホウ素ナトリウム0.0294gを3回に分けて添加し、Ptイオンをメタル化して逆ミセル溶液内にPtメタルを含む溶液を得た。

【0057】

多孔質体Cとしてアルミニウムイソプロポキシド20gをシクロヘキサン20mlに分散した後、これを逆ミセル溶液内にPtメタルを含む溶液に滴下し、逆ミセル内でPtメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液とした。

## 【0058】

逆ミセル内でPtメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液中に、遷移金属Bとして硝酸鉄1.9gをイオン交換水26.3mlに分散した溶液を添加し、2時間攪拌した。

## 【0059】

次に、ヒドラジン0.71gを溶液中に滴下し、鉄をメタル化して逆ミセル溶液内でPt/Al(OH)<sub>3</sub>/Fe構造を形成した。

## 【0060】

逆ミセル溶液内でPt/Al(OH)<sub>3</sub>/Fe構造を形成した溶液中に、メタノール500mlを添加して逆ミセルを崩壊し、ろ過、乾燥後、400℃の空気雰囲気中で焼成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1gに対してPt 1wt%、Fe 5wt%を各々担持した触媒粉末を得た。

## 【0061】

## 実施例 4

溶媒であるシクロヘキサン5Lに界面活性剤としてポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテル (NP5) 330gを添加した後、さらに、遷移金属Bとして硝酸鉄1.9gをイオン交換水26.3mlに分散した溶液を添加し、2時間攪拌した後、鉄イオンを含む逆ミセル溶液を調製した。

## 【0062】

次に、鉄イオンを含む逆ミセル溶液中にヒドラジン0.71gを滴下し、鉄をメタル化して逆ミセル溶液内にFeメタルを含む溶液を得た。

## 【0063】

多孔質体Cとしてアルミニウムイソプロポキシド20gをシクロヘキサン20mlに分散した後、これを逆ミセル溶液内にFeメタルを含む溶液に滴下し、逆ミセル内でFeメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液とした。

## 【0064】

逆ミセル内でFeメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液中に、触媒貴金属Aとしてイオン交換水39.9mlで希釈した8.46%ジニトロジアミン白金溶液0.59gを混合した。

## 【0065】

次に、水素化ホウ素ナトリウム0.0294gを3回に分けて添加し、Ptイオンをメタル化して逆ミセル溶液内でFe/Al(OH)<sub>3</sub>/Pt構造を形成した。

## 【0066】

逆ミセル溶液内でFe/Al(OH)<sub>3</sub>/Pt構造を形成した溶液中に、メタノール500mlを添加して逆ミセルを崩壊し、ろ過、乾燥後、400℃の空気雰囲気中で焼成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1gに対してPt 1wt%、Fe 5wt%を各々担持した触媒粉末を得た。

## 【0067】

## 実施例 5

溶媒であるシクロヘキサン5Lに界面活性剤としてポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテル (NP5) 330gを添加した後、さらに、触媒貴金属Aとしてイオン交換水39.9mlで希釈した8.46%ジニトロジアミン白金溶液0.59gを混合し、2時間攪拌してPtイオンを含む逆ミセル溶液を調製した。

## 【0068】

次に、水素化ホウ素ナトリウム0.0294gを3回に分けて添加し、Ptイオンをメタル化して逆ミセル溶液内にPtメタルを含む溶液を得た。

## 【0069】

多孔質体Cとしてアルミニウムイソプロポキシド20gをシクロヘキサン20mlに分散した後、これを逆ミセル溶液内にPtメタルを含む溶液に滴下し、逆ミセル内でPtメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液とした。

## 【0070】

逆ミセル内でPtメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液中に、遷移金属Bとして硝酸コバルト1.3gをイオン交換水26.54mlに分散した溶液を添加し、2時間攪拌した。

## 【0071】

次に、ヒドラジン0.67gを溶液中に滴下し、コバルトをメタル化して逆ミセル溶液内でPt/Al(OH)<sub>3</sub>/Co構造を形成した。

【0072】

逆ミセル溶液内でPt/Al(OH)<sub>3</sub>/Co構造を形成した溶液中に、メタノール500mlを添加して逆ミセルを崩壊し、ろ過、乾燥後、400℃の空気雰囲気中で焼成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1gに対して、Pt1wt%、Co5wt%を各々担持した触媒粉末を得た。

【0073】

さらに、得られた触媒粉末に酢酸Ceを酸化物計算で10wt%となるように含浸し、120℃で一昼夜乾燥した後、400℃で1時間焼成した。

【0074】

#### 実施例 6

溶媒シクロヘキサン5Lに界面活性剤としてポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテル (NP5) 330gを添加した後、遷移金属Bとして硝酸コバルト1.3gをイオン交換水26.54mlに分散した溶液を添加し、2時間攪拌した後、コバルトイオンを含む逆ミセル溶液を調製した。

【0075】

次に、ヒドラジン0.67gを溶液中に滴下し、コバルトをメタル化して逆ミセル溶液内にCoメタルを含む溶液を得た。

【0076】

多孔質体Cとしてアルミニウムイソプロポキシド20gをシクロヘキサン20mlに分散した後、これを逆ミセル溶液内にCoメタルを含む溶液に滴下し、逆ミセル内でCoメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液を得た。

【0077】

逆ミセル内でCoメタルを水酸化アルミニウムで包接した溶液中に、触媒貴金属Aとしてイオン交換水39.9mlで希釈した8.46%ジニトロジアミン白金溶液0.59gを混合した。

【0078】

次に、水素化ホウ素ナトリウム0.0294gを3回に分けて添加し、Ptイオンをメタル化して逆ミセル溶液内にCo/Al(OH)<sub>3</sub>/Pt構造を形成した。

【0079】

逆ミセル溶液内にCo/Al(OH)<sub>3</sub>/Pt構造を形成した溶液にメタノール500mlを添加して逆ミセルを崩壊し、ろ過、乾燥後、400℃の空気雰囲気中で焼成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1gに対しPt1wt%、Co5wt%を各々担持した触媒粉末を得た。

【0080】

さらに、得られた触媒粉末に酢酸Ceを酸化物計算で10wt%となるように含浸し、120℃で一昼夜乾燥した後、400℃で1時間焼成した。

【0081】

#### 比較例 1

比表面積200m<sup>2</sup>/gのアルミナ100gにジニトロジアミンPtを1.0wt%となるように担持し、120℃で一昼夜乾燥した後、400℃で1時間焼成した。

【0082】

上記粉末に硝酸Coを5wt%となるように担持し、120℃で一昼夜乾燥し、400℃で1時間焼成した。

【0083】

#### 比較例 2

比表面積 200m<sup>2</sup>/gのアルミナ100gにジニトロジアミンPtを1.0wt%となるように担持し、120℃で一昼夜乾燥して、400℃で1時間焼成した。

【0084】

上記粉末に硝酸Feを5wt%となるように担持し、120℃で一昼夜乾燥して、400℃で1時間焼成した。

【0085】

## 比較例 3

比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ のアルミナ $100\text{g}$ にジニトロジアミンPtを $1.0\text{wt}\%$ となるように担持し、 $120^\circ\text{C}$ で一昼夜乾燥し、 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成した。

## 【0086】

上記粉末に硝酸Coを $5\text{wt}\%$ となるように担持し、 $120^\circ\text{C}$ で一昼夜乾燥して、 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成した。

## 【0087】

さらに、得られた触媒粉末に、酢酸Ceを酸化物計算で $10\text{wt}\%$ となるように含浸し、 $120^\circ\text{C}$ で一昼夜乾燥した後、 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成した。

## 【0088】

上述した実施例1～実施例6及び比較例1～比較例3の調製方法を用いて作製した各触媒粉末を用いて、アルミナ製磁性ポット内に、各々触媒粉末 $500\text{g}$ 、ペーマイト $50\text{g}$ 、 $1570\text{g}$ の $10\%$ 硝酸含有水溶液を投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎し、触媒スラリを得た。更に、各触媒スラリをコージェライト製のハニカム担体（ $900\text{セル}/2.5\text{ミル}$ ）に投入し、空気流にて余剰スラリを除去した後、 $120^\circ\text{C}$ で乾燥し、 $400^\circ\text{C}$ 空気気流中で焼成し、実施例1～実施例6及び比較例1～比較例3の各触媒を作製した。

## 【0089】

作製した各触媒について、以下に示す触媒耐久試験を行い、その後、触媒性能を評価した。触媒耐久試験は、日産自動車（株）社製のV型6気筒エンジンを使用して、無鉛ガソリンを燃料とした。耐久試験にはテストピース用にハニカム担体への排ガス流量を調節可能な治具を用い、排ガス浄化触媒として、実施例1～実施例6及び比較例1～比較例3の各触媒を用いて、触媒の入口温度を $700^\circ\text{C}$ となるよう触媒位置を調節し、50時間エンジンを稼働した。その後、耐久後の触媒を切断し、触媒容量 $40\text{cc}$ として $50\%$ の転化率の温度（ $^\circ\text{C}$ ）を測定した。なお、 $50\%$ 転化率温度の測定条件は、酸素量と還元剤量とが等しいストイキの組成とし、表1に示す成分を有する反応ガスを使用し、反応ガス流量 $40\text{L}/\text{分}$ とした。

【表1】

反応ガス成分	
組成	濃度
NO	$1000\text{ppm}$
CO	$0.60\%$
$\text{H}_2$	$0.20\%$
$\text{O}_2$	$0.60\%$
$\text{CO}_2$	$13.90\%$
$\text{C}_3\text{H}_6$	$1665\text{ppm}$
$\text{H}_2\text{O}$	10
$\text{N}_2$	残部

## 【0090】

$50\%$ の転化率温度（ $^\circ\text{C}$ ）の測定結果を表2に示す。

【表 2】

	構造(*)	貴金属A		遷移金属B		後工程 添加元素	多孔質酸化物 (多孔質体C)の 前駆体	ハニカムへの コート量 [g/L]	50%転化率温度(°C) 700°C×30hr耐久後		
		種類	担持濃度 [%]	種類	担持濃度 [%]				HC	CO	NOx
実施例1	A/C/B	Pt	1.00	Co	5.0	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ロホキスト	100	279	222	261
実施例2	B/C/A	Pt	1.00	Co	5.0	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ロホキスト	100	282	216	265
実施例3	A/C/B	Pt	1.00	Fe	5.0	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ロホキスト	100	291	226	271
実施例4	B/C/A	Pt	1.00	Fe	5.0	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ロホキスト	100	299	230	275
実施例5	A/C/B	Pt	1.00	Co	5.0	Ce	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ロホキスト	100	272	209	256
実施例6	B/C/A	Pt	1.00	Co	5.0	Ce	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ロホキスト	100	277	203	259
比較例1	含浸	Pt	3.00	Co	5.0	-	酸化アルミニウム	100	297	257	284
比較例2	含浸	Pt	3.00	Fe	5.0	-	酸化アルミニウム	100	315	261	288
比較例3	含浸	Pt	3.00	Co	5.0	Ce	酸化アルミニウム	100	292	243	267

(\*)構造欄の表記は、内設金属/多孔質体/外設金属の順を示す。

## 【0091】

表2の測定結果から、各比較例に比べて各実施例の50%転化率温度が低下しており、触媒耐久後も各実施例の触媒活性が高いことが判明した。また、各実施例を比較すると、後工程においてCeを添加した実施例5と実施例6の触媒は、いずれも他の実施例に比べて触媒耐久後の50%転化率温度が低く、触媒活性が高いことが判明した。さらに、実施例1～実施例4の各触媒を比較すると、逆ミセル溶液内に、遷移金属B/多孔質体C/貴金属Aの構造を形成して触媒を調製すると（実施例2及び実施例4）、この逆の貴金属A/多孔質体C/遷移金属Bの構造を形成して触媒を調製した場合（実施例1及び実施例3）に比べて、僅かに触媒耐久後の50%転化率温度が低く、触媒活性が高いことが判明した。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0092】

- 【図1】本発明の実施の形態に係る触媒の調製方法を説明する工程図である。
- 【図2】実施例1における触媒の調製方法のフローを示す図である。
- 【図3】実施例2における触媒の調製方法のフローを示す図である。

## 【符号の説明】

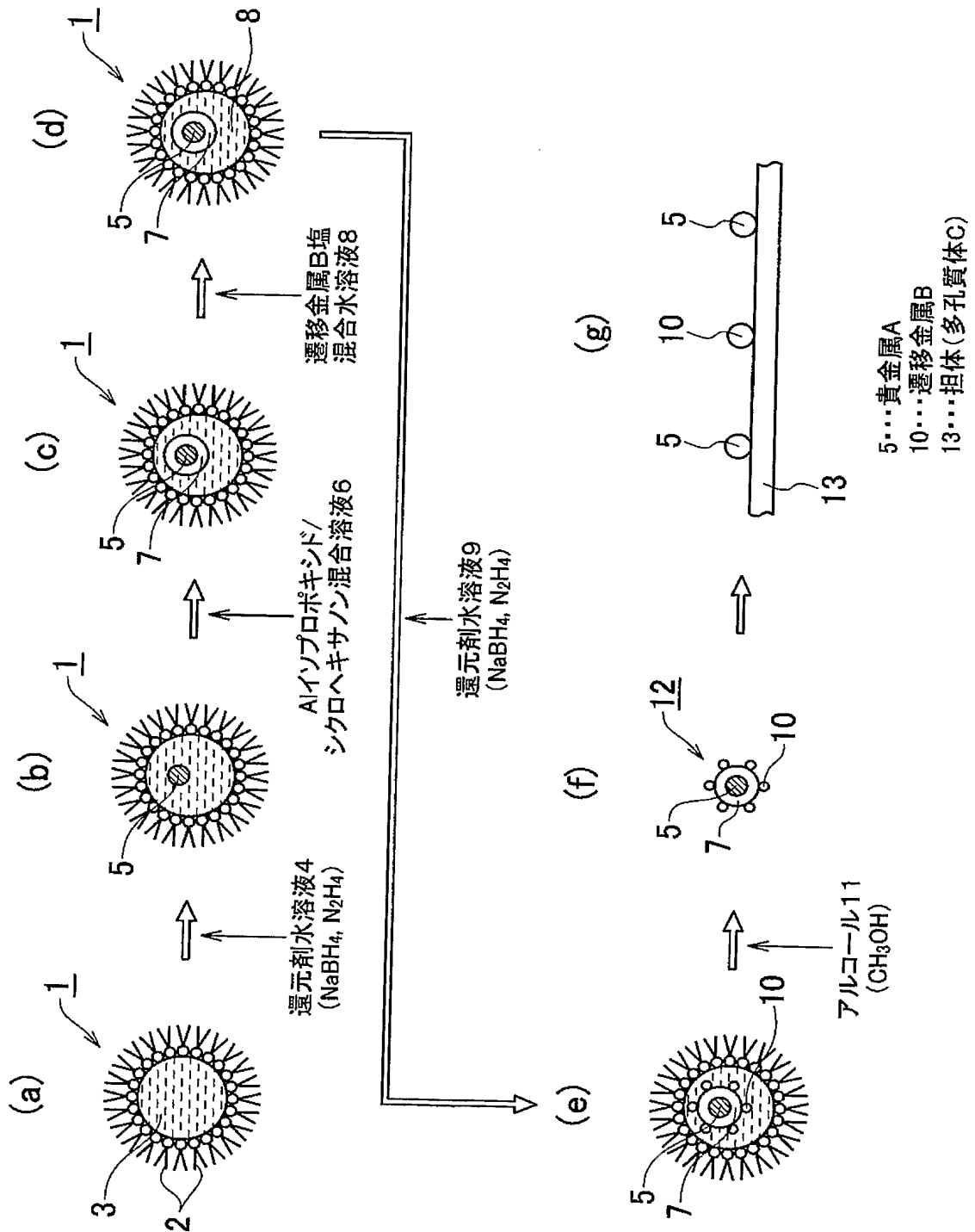
## 【 0 0 9 3 】

- 1 …逆ミセル,
- 2 …界面活性剤,
- 3 …貴金属塩水溶液,
- 4 …還元剤水溶液,
- 5 …貴金属,
- 6 …多孔質体をシクロヘキサンに分散した混合溶液,
- 7 …金属アルコキシドの加水分解物,
- 8 …遷移金属塩を含む水溶液,
- 9 …還元剤水溶液,
- 1 0 …遷移金属,
- 1 1 …アルコール,
- 1 2 …複合化合物,
- 1 3 …担体,

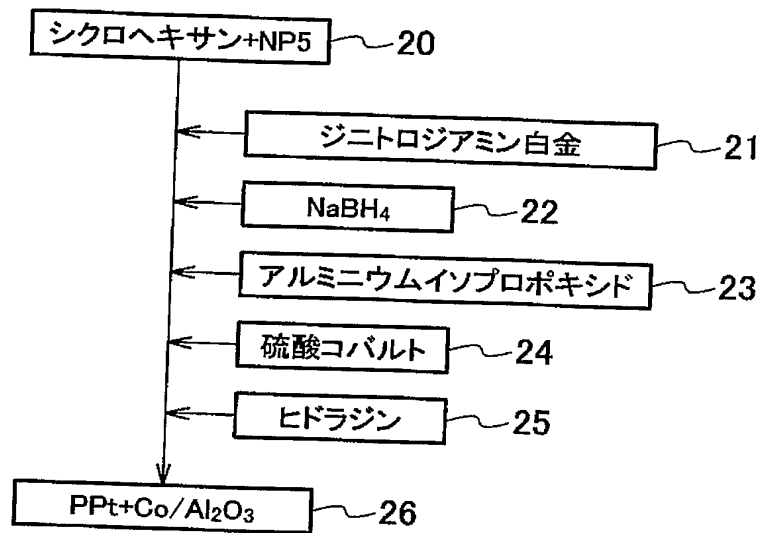


【書類名】 図面

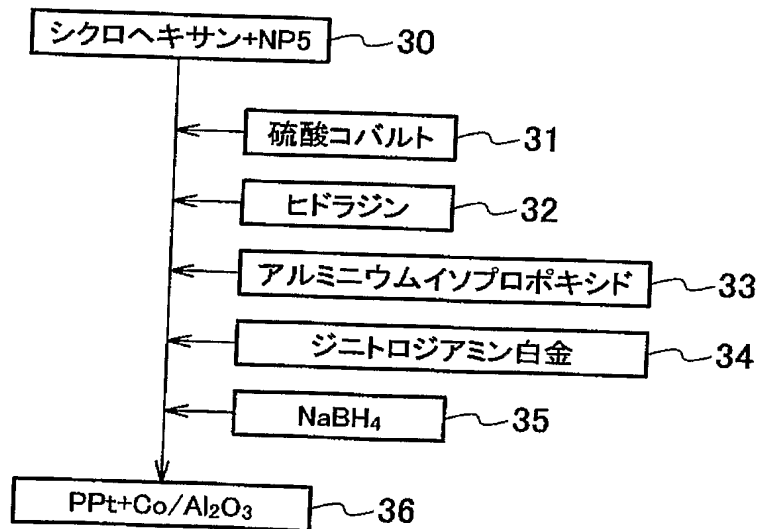
【図1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 貴金属のCO被毒及びシンタリングを抑制し、触媒活性を高めた触媒及び長寿命化を実現した排ガス浄化用触媒を提供する。また、多孔質体表面に貴金属と遷移金属を微粒子として分散して担持した触媒を得られる触媒の調製方法を提供する。

【解決手段】 同一の多孔質体 (C) 1 3 上に触媒貴金属 (A) 5 と遷移金属 (B) 1 0 とが、各々分散して且つ該Aと該Bがそれぞれ単独で微粒子として担持されていることを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 4 0 0 9 1

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 9 9 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

氏 名

日産自動車株式会社